

질화규소에 의한 SiC 소결체의 제조에 관한 연구

정 주 희 · 김 종 희
한국과학기술원 · 재료공학과
(1982년 11월 10일 접수)

Febrication of Si_3N_4 Bonded SiC Ceramics

Joo-Hee Jeong and Chong-Hee Kim
Dept. of Materials Science and Eng., KAIST
(Received Nov. 10, 1982)

ABSTRACT

It is known that Si_3N_4 bonded SiC has almost all the valuable properties needed for the high temperature material and thus has very wide range of applicability.

Si powder and two different sized SiC powder were used as the raw materials. Specimens were prepared by heating the green compact made of the raw materials with polyvinyl alcohol binder in the nitrogen atmosphere. The bonding of SiC particles is brought about with the formation of reaction bonded silicon nitride phase between the particles.

The influences of the variation of the relative amounts of the raw materials and the amount of the organic binder on the density and the bend strength of the specimens were investigated.

It was shown that the calculation of the amount of the nitridation of Si is somewhat complicated matter since some portion of the organic binder reacts with the Si during the firing process.

Fixing the Si amount to 20 w/o, the distributions of the size of the SiC particles that gives the maximum density and the maximum strength were obtained through experiments.

It was observed that the two distributions were not equal to each other. As the amount of Si increased, the amount of Si reacted with nitrogen and the strength increased. The fracture mode was intergranular for the most part and the transgranular fracture was scarcely observed.

1. 서 론

산업이 고도화됨에 따라 우수한 고온재료의 연구개발이 중요시되고 있으며 이 중 SiC와 Si_3N_4 는 고온에서 사용되는 구조물의 내열재료로서 각광을 받고 있는 재료들이다.

SiC 분말들을 Si_3N_4 의 반응결합으로 결합시킨 탄화규소질 내화물은 일반적으로 사용되는 규산염으로 결합시킨 탄화규소질 내화물보다 고온강도, 내마모성, 내열충격성 내부식성이 더 우수하며 특히 Si_3N_4 가 SiC

입자들을 결합시키고 있으므로 creep 현상이 거의 없고, 규산염으로 결합시킨 경우에는 결합상이 고온에서 사용도중 cristobalite로 변이되는 문제가 있으나 Si_3N_4 로 결합시킨 탄화규소질 내화물은 이러한 점이 없는 특징을 가지고 있으므로 많은 관심을 모으고 있다.^{1~3)}

이러한 특성을 가진 이 재료는 금속용융로의 내벽, 알루미늄전해조의 내벽, 알루미늄소성용 내화판, 음광로의 내장재 등에서 로켓의 분사구에 이르기까지 넓은 응용범위를 가지고 있어서 1960년대 초반에 미국에서 개발되었으며 그후 미국, 일본 등의 나라에서 산업기술

분야에 이용되고 있다.

이 SiC 내화물의 질화상을 이루는 Si₃N₄ 자체에 관하여는 많은 연구가 있어왔지만 Si₃N₄로 결합시킨 SiC 내화물에 대한 제조방법이나 공학적 이론에 관하여는 피상적인 내용의 문헌만이 몇편 있을 뿐이다.⁴⁻⁶⁾

본 연구에서는 규소분말을 배합한 다음 소량의 유기결합제를 첨가하여 성형체를 만든뒤에 질소분위기에서 소결시켜 만든 시편으로부터, 유기결합제의 첨가량 그리고 성형밀도와 폭강도에 미치는 영향을 조사하였으며 그들간 상호관계 및 성질의 향상을 위한 방법을 아울러 논하였다.

2. 실험방법

1. 시편제조

본 연구에서 사용된 Si 분말은 삼척산업 제품으로서 입도는 -325 mesh 이며, SiC는 일본 소화전기사 제품으로서 입도 60 mesh 인 분말과 220 mesh 인 분말 두 가지를 사용하였으며 이들 시료의 화학조성은 Table 1 과 같다.

Table 1. Chemical composition of raw materials*

	Chemical composition (w/o)				
	Al	Fe	Ca	Si	SiC
Si	1.55	1.10	0.46	~95.0	
SiC					~98

* 제조회사 제공자료

Si 분말과 SiC 분말 그리고 유기결합제에 사용된 PVA (Polyvinyl Alcohol) 를 일정한 비율로 섞은 다음 증류수를 넣고 ball mill 에서 24시간 습식혼합시킨 후 꺼내어 이것을 유리접시에 옮겨얹고 편석(segregation)이 일어나지 않도록 유리박막로 잘 지어가면서 건조시킨 후 50 mesh 체를 통과시켜서 조립화시켰다.

이 조립화시킨 시료를 폭 7.0 mm, 길이 40.0 mm 의 적사각형형태의 금형속에 넣고 압력을 가하여 성형하였다. 성형후의 시편의 두께는 4.0~4.5 mm 였다. 성형한 시편은 무게와 두께를 측정후에 dessicator 속에 넣어 보관하였다.

한가지 실험조건에 4개씩의 시편은 만들어 실험하였다.

시편소성에는 환속이 막힌 안루미나관(Tamman tube) 이 장치된 미국 Lindberg 사의 관상로를 사용하였다.

질화반응에 쓰이는 질소로는 용기 속에 들어있는 액체질소를 상온에서 자연히 기화되도록 하여 순도가 높

은 질소를 사용하였다. 소성시에는 시편을 관상로에 잠입한 후 먼저 고압통 속에 들어있는 질소로 소성관 내부에 있는 공기를 제거시킨후 액체질소에서 기화되는 질소가스를 사용하였다.

소성은 1350°C 에서 5시간동안 행하며 이때의 승온속도는 300°C/h 로 하였다. 1200°C 이하에서는 별로 반응이 일어나지 않으므로 유기결합제의 열분해로 인한 가스를 제거하기 위하여 1200°C 까지 승온하는 동안은 소결관 내의 질소를 흘러가게 하여 가스가 배출되도록 하였다. 1200°C 이상부터는 질소가 소결관 속에 정제되어 있도록 장치하여 승온하고 승온 후의 소성도 정제상태에서 행하였다.

소성장치는 Fig. 1에 도시하였다.

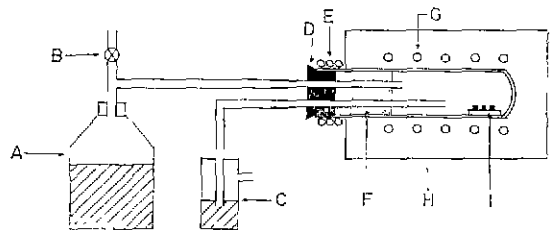


Fig. 1. Schematic diagram of the reaction apparatus.

- A: liquid nitrogen storage container
- B: stop cock
- C: water bath
- D: rubber stopper
- E: cooling jacket
- F: insulating brick
- G: heating element
- H: furnace
- I: sample tray

2. 측정과정사

유기결합제로 사용한 PVA 는 소결도중 분해하여 가스형태로 배출되나 분해가스중의 일부인 C 는 O 와 Si 결합하여 Si 의 탄화물 혹은 산화물을 만들게 된다.⁵⁾ 본 실험에서는 무게증량에 의하여 반응량을 계산하였으므로 이와같은 점을 고려하였다.

첨가된 PVA 가 분해되어 가스로 배출되는 양과 Si의 화합물로서 남는 양의 비가 일정하다는 가정하에 다음과 같이 반응량의 계산식을 만들었다. 소결전의 시편의 무게를 W₁, 소결후의 무게를 W₂, 시료 혼합물중의 규소함유율(규소 wt./ (규소 wt.+탄화규소 wt.))을 α, PV A의 첨가량의 비율(PVA wt/W₁) 을 β라 하면 다음의 식들이 성립함을 알 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{규소 wt.} &= W_1(1-\beta)\alpha \dots\dots\dots(1) \\ \text{탄화규소 wt.} &= W_1((1-\beta)(1-\alpha)) \dots\dots\dots(2) \\ \text{PVA wt.} &= W_1\beta \dots\dots\dots(3) \end{aligned}$$

그러나 본실험에서 사용된 탄화규소의 순도는 99%이

고 규소의 순도는 95%이며, 규소는 절화에 의하여 Si_3N_4 를 형성할 때 무게가 1.665배로 증가하므로 이것은 $3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$ 의 반응식에서 원자량을 계산하여 얻은것임) 반응량을 $r(\%)$ 라 하고 식 (1), (2), (3)에서 소결전의 실제물질의 양을 나타내면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$Si \text{ wt.} = 0.95 W_1 (1-\beta) \alpha \dots\dots\dots(4)$$

$$SiC \text{ wt.} = 0.98 W_1 (1-\beta) (1-\alpha) \dots\dots\dots(5)$$

$$\text{시료혼합물속의 불순물 wt.} = 0.05W_1 (1-\beta)\alpha + 0.02W_1(1-\beta) (1-\alpha) \dots\dots\dots(6)$$

그리고, PVA 증 소결후에 탄화물이나 산화물로 남아 있는 부분의 비율을 γ 라 하면, 소결 후의 물질의 양에 대한 식은 다음과 같다.

$$Si \text{ wt.} = 0.95 W_1(1-\beta)\alpha \times (1-r/100) \dots\dots(7)$$

$$Si_3N_4 \text{ wt.} = 0.95 W_1(1-\beta)\alpha \times r/100 \times 1.665 \dots\dots(8)$$

$$PVA \text{ wt.} = W_1\beta\gamma \dots\dots\dots(9)$$

시료 네의 불순물과 SiC는 소결시 시편 무게의 변화에 영향을 미치지 않는다고 가정하면 소결 후의 무게 W_2 는 (5)+(6)+(7)+(8)+(9)가 되므로 이를 정리하여 r 에 관하여 풀면

$$r = \frac{158.3}{\alpha(1-\beta)} \left(\frac{W_2}{W_1} - 1 + \beta - \beta\gamma \right) (\%) \dots\dots\dots(10)$$

가 된다. γ 의 값을 여러 조건에서의 실험결과를 분석하여 구하고 이것으로부터 Si와 N과의 반응량 r 을 계산하였다.

시편의 절보기 성형밀도와 소결밀도는 무게와 치수를 측정하여 구하였으며 이것은 같은 조건에서 제조한 시편들 간에 $0.01g/cm^2$ 정도의 편차를 보였다. 곡강도는 three-point-bending test에 의하여 측정하였으며 파면의 양상을 보기 위하여 곡강도실험에 의하여 파괴된 시편의 측면과 시편중에서 대표적인 것을 금강석 연마판위에서 연마하여 미세조직을 검사하였다.

3. 결과 및 고찰

1. 유기결합체의 첨가에 따르는 제성질의 변화

유기결합제로 사용한 PVA의 첨가량을 0.2 w/o, 0.5 w/o, 2 w/o 및 4 w/o의 4가지로 변화시켜서 첨가량이 시편의 성형밀도, 소결밀도 및 곡강도에 미치는 영향을 조사하였다.

먼저 Si 분말과 220 mesh SiC와 60 mesh SiC의 중량 배합비를 20:20:60으로 하고 성형압력은 $1.5 t/cm^2$ 가 되도록 하였다. PVA를 0.2 w/o 및 0.5 w/o 첨가하는 경우에는 절합체의 부족으로 성형이 잘 되지 않으므로 슈식혼합후, 완전히 건조되지 않은 축축한 상태(수분

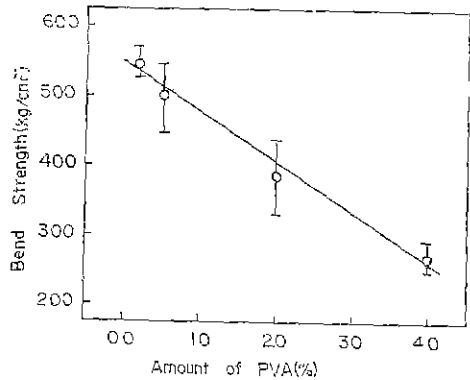


Fig. 2. Bend strength vs.. Amount of PVA

함량 3 w/o 내외)에서 성형한 뒤에 이것을 다시 건조시켜서 사용하였다.

PVA의 첨가량과 성형밀도 및 소결밀도와의 관계를 보면 성형밀도와 소결밀도가 모두 PVA 첨가량의 증가에 따라 감소함을 볼 수 있었으며 PVA의 첨가량이 많을수록 소결밀도와 성형밀도의 차이는 줄어드는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 PVA의 첨가량의 변화에 따른 곡강도를 나타낸 도표 Fig. 2에서 보던 PVA 첨가량이 늘어남에 따라 감소하고 있으며 4 w/o 첨가했을 경우는 0.2 w/o 첨가했을 경우의 절반의 강도로 떨어질 것을 알 수 있다. 이는 많은 PVA의 첨가가 성형밀도를 낮출 뿐더러 PVA가 소결과정에서 분해되어 일부가 기포를 형성하기때문에 PVA의 많은 첨가는 시편의 곡강도를 낮게하는 결과를 가져왔다고 믿어진다.

Fig. 3.는 곡강도와 소결밀도와의 관계를 나타낸 것 인데 곡강도는 소결밀도가 74% 이하에서는 완만한 증

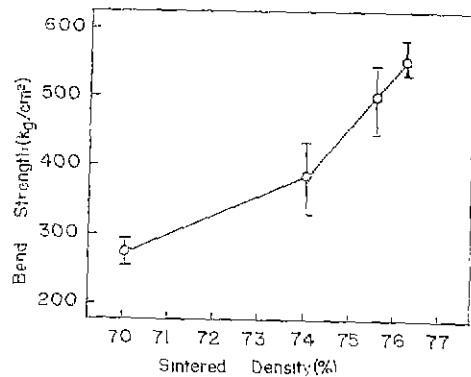


Fig. 3. Bend strength vs. Sintered density.

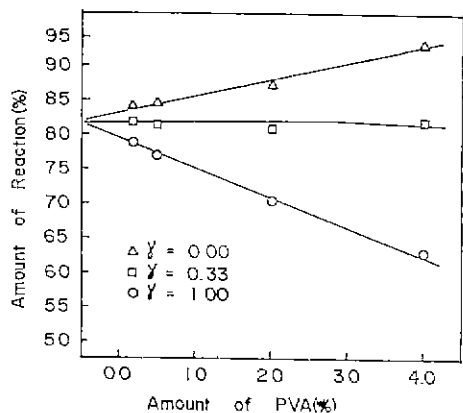


Fig. 4. Graphical representation of the amount of reaction gained by 3 different ways.

가를 보이다가, 이상에서는 거의 직선적으로 크게 증가함을 알 수 있다.

첨가된 PVA의 몇 퍼센트가 소결과정에서 분해되어 날아가는 반응량의 계산에 있어서 중요한 요소의 하나이다. γ 를 첨가된 PVA 중 남아가지 않고 화합물로 남는 비율이라 할 때 반응량 r 에 대한 식에서 $\alpha=0.2$, $\beta=0.02$ 인 경우에 $\gamma=0$ 으로 하여 계산하는 것과 $\gamma=1$ 로 하여 계산하는 것은 결과로 나타나는 반응량에서 16%의 차이를 가져옴을 알 수 있다.

Fig. 4에 반응량의 값을 $\gamma=0$ 로 한 경우와 $\gamma=1$ 로 한 경우에 각각 계산하여 PVA 첨가량에 따른 반응량을 도시하였으며 $\gamma=0$ 인 경우에는 PVA 첨가량이 많아질수록 반응량이 증가하며 $\gamma=1$ 인 경우에는 반대로 감소하는 것을 알 수 있다. 원칙적으로 반응량의 값은 PVA의 첨가량과는 무관해야 할 것이므로 정확한 반응량을 계산하기 위하여는 PVA의 첨가량에 따른 반응량의 값

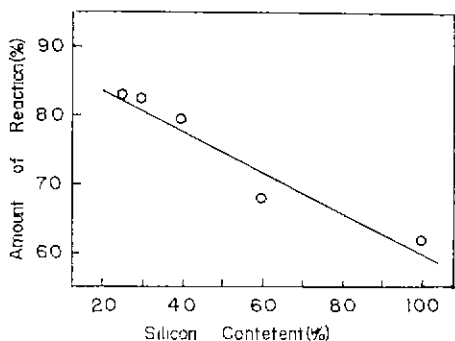


Fig. 5. Amount of reaction vs. Silicon content.

에 대한 관계가 수평이 되도록 γ 의 값을 취하여야 할 것이므로 이러한 γ 의 값을 구해보면 0.33이 된다.

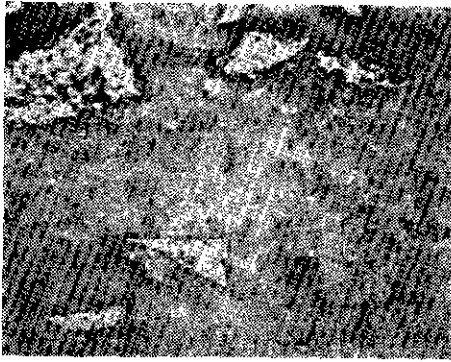
$\gamma=0.33$ 으로 하여 계산한 반응량의 값을 PVA의 첨가량에 따라 도시한 점들을 최소자승법 (least square method)에 의하여 맞춘 (fitting) 직선을 Fig. 5에 나타내었으며 계산에 의하면 이 직선의 기울기는 0.01로서 거의 수평이라 할 수 있다. 이후의 모든 실험에서는 γ 의 값을 0.33으로 하여 반응량을 계산하였다.

2. 규소함유량과 반응 및 폭강도사이의 관계

시료에서의 규소의 함유량이 반응량과 폭강도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 규소함유량이 서로 다른 5가지 조성의 시료로서 실험하였다. 시료의 조성은 Si, 220mesh SiC, 60 mesh SiC의 중량비가 20:30:50, 30:25:45, 40:20:40, 60:15:25 및 100:0:0이 되도록 배합하였다. PVA의 첨가량은 모두 2 w/o로 하였으며 성형 압력은 1.5 t/cm²이 되도록 하였다.

시료에서의 규소의 함유량과 반응량사이의 관계를 Fig. 5에 도시하였다. 규소의 함유량이 많아질수록 반응량이 낮아지고 있으며 이 현상은 규소의 질화반응의 기구를 고찰함으로써 알 수 있다. Atkinson과 그의 동료들^{8,9)}에 의하여 생성된 Si₃N₄에서는 Si나 질소가 확산되기 어려워므로, 반응이 진행되어 Si₃N₄의 양이 많아지면 이들이 서로 연결되어 질소가 침투할 수 없는 Si₃N₄로 둘러싸여 고립된 지역이 생기게 되므로 더 이상의 반응이 일어나기 어려워진다고 하였다. 본연구에서는 성형체의 많은 부분이 SiC 입자로 되어있으므로 이상의 이론에 덧붙여서 다음과 같이 말할 수 있다. SiC는 소결도중에 생성되는 Si₃N₄와 화학적 결합을 일으키지 않아서 결합상과 접합을 가지지 못한다.¹⁰⁾ 따라서 SiC 입자와 결합상과의 계면은 질소가 용이하게 침투할 수 있는 통로가 될 수 있으며 SiC 양이 많을수록 질소가 침투할 수 없게끔 고립된 지역이 생길 가능성이 줄어들게 되므로 반응량이 높아진다고 생각된다.

Fig. 6은 규소함유량 40 w/o로 제조한 시편과 Si만 100 w/o로 하여 제조한 시편의 미세구조를 보여주고 있으며 사진에서 흰 반점으로 나타나는 것이 미반응 규소들이다. 만일 이 두 시편들에서의 반응량이 같다면 규소함유량 40 w/o의 시편에서의 미반응 규소를 규소함유량 100 w/o 시편에서의 미반응 규소의 40%가 될 것이다. 그러나 Fig. 6에서 보면 규소 함유량 40 w/o로 제조한 시편에서는 미반응 규소량이 이보다 훨씬 적음을 알 수 있으며 이것은 반응량이 크다는 증거가 된다.



(a)



(b)

Fig. 6. Micrographs showing the unreacted Si. (X400)

- (a) Si content 40%
- (b) Si content 100%

Fig. 7은 Fig. 6-(a)의 시편을 저배율로 찍은 것으로 본 재료의 대표적인 미세구조를 보여주고 있다.

Fig. 8은 규소함유량 40 w/o로 제조된 시편의 파단의 측면도이다. 파괴가 SiC 입자와 결합상인 Si_3N_4 의 계면을 따라서 일어나고 있음을 관찰할 수 있다.

Fig. 9는 시료에서의 규소함유량과 곡강도 사이의 관계를 나타낸 것이다. 규소 함유량 40 w/o까지는 강도가 규소함유량의 증가에 따라 급격하게 증가하다가 그 이후는 완만하게 증가하는 것을 알 수 있으며, 이는 규소함유량이 많아질 수록 파괴에너지가 큰 Si_3N_4 의 양이 많아져서 파괴에 많은 에너지가 필요하게 되기 때문이라고 믿어진다. 규소 함유량의 증가에 따른 곡강도의 증가가 차차 완만해지는 것은 Fig. 5를 보면 이해할 수 있다. 즉 규소함유량이 커질수록 반응량은

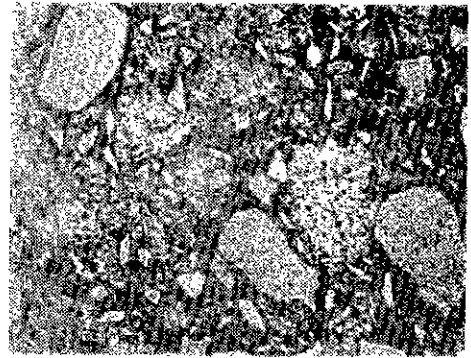


Fig. 7. General view of the polished section of a specimen. (X80)



Fig. 8. Side view of the fractured surface. (X40)

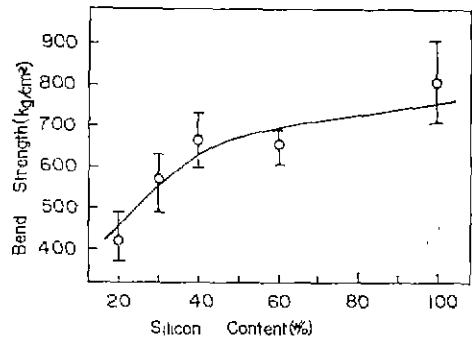


Fig. 9. Bend strength vs. Silicon content.

작아지므로 Si_3N_4 의 양은 규소함유량의 증가에 따라 처음에는 급격하게 증가하나 차차 완만하게 증가하게 되기 때문이다 생각된다.

3. 탄화규소 분말의 입도분포와 밀도 및 곡강도사이

의 관계

Si 함유량을 20 w/o 로 일정하게 해놓고 220mesh SiC 와 60 mesh SiC 의 배합비를 O w/o:80 w/o 로부터 80 w/o:O w/o 까지 10 w/o 간격으로 변화시켜가면서 실험 하였으며 PVA 의 첨가량 및 성형압력은 각각 2 w/o 와 1.5 t/cm² 로 일정하게 하였다. 반응량은 모두 81% ~ 85% 사이에 존재하였고 실험빈수의 변화에 따른 특별한 경향은 보이지 않았다. 밀도의 최대값을 나타내는 입도분포는 Si: 220 mesh SiC: 60 mesh SiC=20:20:60 이었으며 강도의 최대값을 나타내는 입도분포는 Si:220 mesh SiC: 60 mesh SiC=20:20:40인 것으로 나타났다.

SiC 입도분포에 대한 시편의 곡강도를 Fig. 10에 나타내었다. 강도의 최대값은 60 mesh SiC 가 40 w/o 일 때 505 kg/cm² 이었고 최소값은 60 mesh SiC 가 80 w/o 일 때 230 kg/cm² 이어서 최대값은 최소값의 두배 이상의 값을 가지므로 SiC 입도분포는 강도에 커다란 영향을 끼친다고 할 수 있다.

큰 강도를 얻기 위하여는 높은 밀도를 가져야 하는데 시험결과를 보면 강도의 최대값을 이루는 입도분포는 밀도의 최대값을 이루는 입도분포와 일치하지 않는 것으로 나타나 있으나 이는 Si의 함유량은 같으나 미립 (fine particle) SiC를 많이 포함한 시편과 조립 (coarse particle) SiC를 많이 포함한 두 시편에서 각각 각곡도 시험에 의하여 파괴가 일어났을 경우, 이 재료에서는 파괴가 주로 계면을 따라서 일어나므로 전자는 후자에 비해서 파괴에 의해서 생기는 표면의 면적 (newly created surface area) 이 클것으로 예상된다. 그러므로 전자는 후자보다 많은 파면에너지를 필요로 하며, 강도에 영향을 미치는 다른 인자를 생각하지 않는다면

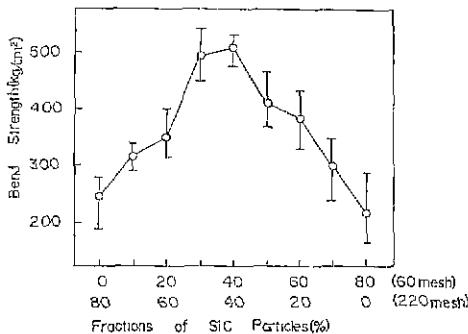


Fig. 10. Bend strength vs. Percent fraction of SiC particles.

전자는 후자보다 큰 강도를 가지게 된다. 다시 말하면 미세한 SiC 입자가 많이있는 시편의 강도는 큰 값을 가질 것으로 믿어지다 따라서 강도는 밀도의 최대값을 이루는 입도분포에서보다 미세한 SiC의 비율이 큰 입도분포에서 최대값을 가지게된다고 생각된다.

4. 결 론

1. 유기결합체인 PVA의 첨가량이, 0.2 w/o~4 w/o 범위에서는, 작을수록 시던은 큰 성형밀도, 소결밀도 및 곡강도를 가진다.
2. PVA를 유기결합체로 사용할 경우에는 소성시 열분해로 전부 날아가지 않고 33%가 잔류한다. 따라서 본실험에서의 반응량의 계산식은 r, 반응량을 시료내의 규소함유율을 α , 첨가된 PVA의 비율을 β , 시던의 소결전의 무게를 W_1 , 소결후의 무게를 W_2 라 할 때 다음과 같이 표시된다.

$$r = \frac{158.3}{\alpha(1-\beta)} \left(\frac{W_2}{W_1} - 1 + 0.67\beta \right) (\%)$$

3. 시료 내의 SiC 함유량이 클수록 반응량은 크게 나타났다으며 이는 성형체내부로의 침투 (penetration)가 용이해지기 때문에 생각된다.
4. 시료 내의 Si 함유량을 증가시키면 함유량 40 w/o까지는 강도가 급격히 증가하나 그 이후는 완만히 증가한다.
5. 시편의 fracture는 주로 계면을 따라 일어난다.
6. 시료 내의 Si 함유량이 20 w/o 일 때 밀도와 곡강도의 최대값을 이루는 입도분포는 60 mesh SiC와 220 mesh SiC의 증량비가 각각 60:20 및 40:40인 경우인 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. Malcolm E. Washburn, Robert W. Love, "A Silicon Carbide Refractory with a Complex Nitride Bond Containing Silicon Oxynitride", *Bull. Amer. Ceram. Soc.* **41**, pp. 447-449 (1962).
2. J. G. Lee and I. B. Cutler, "High Performance Ceramics", **14**, pp. 33-49 (1977).
3. G. M. Butler, "The Past and Future of Silicon Carbide", *J. Electrochem. Soc.*, **104**, pp. 640-644 (1957).
4. V. K. Kazakov, "Refractory Materials Based on Silicon Carbide and Nonmetallic Nitrides", Silicon Carbide edited by I. N. Frantsevich, pp. 88-93

- (1970)
5. N. I. Krasotkina, N. I. Voronin, "The Physicochemical Theory Underlying Production of Certain Silicon Carbide Refractories and Their Technical Properties", *ibid*, pp. 71-76.
 6. I. M. Mal'tseva, M. L. Blyushtein, D. I. Amel'kovich, N. I. Voronin, N. I. Krasotkina, M. S. Fraifel'd, "Silicon Nitride Bound Carborendum Refractories for Side Linings of Aluminum Electrolyzers", *ibid*, 106-112.
 7. D. K. Choi, C. H. Kim, "The Nitridation of High Purity Silicon Powder Compacts", unpublished, (1980).
 8. A. Atkinson, A. J. Moulson, E. W. Roberts, "Nitridation of High-Purity Silicon", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **59**, pp. 225-227 (1976).
 9. A. Atkinson, P. J. Leatt, A. J. Moulson, E. W. Roberts, "A Mechanism for the Nitridation of Silicon Powder Compacts", *J. Mater. Sci.*, **9**, pp. 981-984 (1974).
 10. Composite Materials, edited by Leslie Holliday, p. 112 (1966).